

Rec'd PCT/PTO 10 JUN 2005

PCT/JP 03/16151

17.12.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

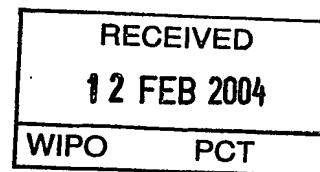
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月 1 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 6 6 4 4 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 6 6 4 4 1 ]

出 願 人                      コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

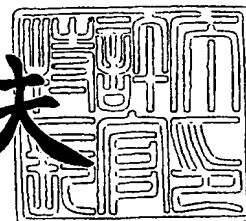
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



2 0 0 4 年    1 月 2 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 DKT2536961  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B41J 2/01  
B41M 5/00  
C09D 11/00  
C01B 13/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内  
【氏名】 仲島 厚志  
【特許出願人】  
【識別番号】 000001270  
【氏名又は名称】 コニカ株式会社  
【代表者】 岩居 文雄  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 012265  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェットインク及び記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水性媒体中に少なくとも色材、紫外線重合性化合物及び光重合開始剤を含有する紫外線硬化性のインクジェットインクであって、25℃における該インクジェットインク中の溶存酸素濃度が0.1～2ppmであることを特徴とするインクジェットインク。

【請求項 2】 25℃における溶存酸素濃度が0.1～2ppmである紫外線硬化性のインクジェットインクを基材面に射出し、次いで紫外線を照射することによって画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線を照射することによって反応・硬化可能な紫外線硬化性のインクジェットインク及びインクジェット記録方式により画像を形成、定着するインクジェット記録方法に関し、特に、経時射出安定性の高いインクジェットインク及びインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、インクジェット記録方式は簡便、安価に画像を作成できるため、写真、各種印刷、マーキング、カラーフィルター等の特殊印刷等、様々な印刷分野に応用されてきている。特に微細なドットを射出、制御する記録装置、色再現域、耐久性、射出適性を改善したインクジェットインク及びその吸収性、色材の発色性、表面光沢等を飛躍的に向上させた専用紙を用い、銀塩写真に匹敵する画質を得ることも可能となっている。このように、インクジェット記録方式の画質向上は記録装置、インクジェットインク（以下、単にインクともいう）、専用紙が全て揃って初めて達成されている。

【0003】

しかしながら、専用紙を必要とするインクジェットシステムは、記録媒体が制

限されることにより、記録媒体のコストアップが問題となる。そこで専用紙と異なる被転写媒体へインクジェット記録方式により記録する試みが多数なされている。具体的には、室温で固形のワックスインクを用いる相変化インクジェット記録方式、速乾性の有機溶剤を主体としたインクを用いる溶剤系インクジェット記録方式、記録後、紫外線（UV）光により架橋させる紫外線硬化性インクを用いる UV インクジェット記録方式等である。

#### 【0004】

中でも UV インクジェット記録方式は、溶剤系インクジェット方式に比べ、比較的低臭気であり、速乾性、プラスチック支持体等のインク吸収性のない記録媒体への記録ができる点で、近年注目されつつある。

#### 【0005】

しかしながら、非特許文献1に見られるように UV インクジェット記録方式にはさまざまな課題が残されている。また特許文献1～3には紫外線硬化性インクが開示されているが、さまざまな支持体に対する密着性、高感度化、インクの保存安定性及びインクの出射安定性について充分とはいえないのが現状である。

#### 【0006】

紫外線硬化性インクは、非硬化性の溶剤をほとんど含まない無溶剤型の UV インクと、水性媒体等に光重合性化合物を溶解あるいは分散した水性 UV インクとに大別される。

#### 【0007】

無溶剤型の UV インクは、紫外線照射のみでインクを硬化、乾燥できることから高速記録に適すること、VOC等有害物質の発生がない等の利点があり、既に実用化されている。しかしながら、無溶剤型の UV インクは硬化後の体積収縮がないため、記録基材上でインクが盛り上がったままの状態では固着されるため、凹凸感が生じてしまう。UV照射のタイミングやインク物性の改良でインクをレベルリングさせることで、ある程度の凹凸感は解消されるが、ドット間のしみや過度の光沢により一般の印刷と質感が異なってしまうという問題がある。

#### 【0008】

一方、水性媒体を用いた水性 UV インクは水性溶媒で希釈するため、無溶剤型

のUVインクに比べ、高粘度の重合性化合物が使える、UV硬化後に水性媒体を揮発させることで、インク体積を減少させて基材上の質感を向上できる、サーマルタイプのインクジェット記録方式を利用できるといった特徴がある。このインクには一般にラジカル重合性の化合物が広く用いられる。ラジカル反応は、活性種であるラジカルが酸素によってクエンチされることが知られている。

#### 【0009】

無溶剤型のUVインクは、一般のUV硬化性塗料等に比べ低粘度であることから、インクへの酸素拡散性が高い。このため、紫外線の照射照度を高める、光開始剤の濃度を上げる等して、酸素の拡散より大きい速度で活性種を発生させる工夫がなされる。

#### 【0010】

水性UVインクは主な媒体が水であるため、疎水性の有機溶剤に比べて溶存酸素量が少なく重合阻害を受け難いため、無溶剤型のUVインクより感度の面で有利である。

#### 【0011】

通常の水性インクジェットインクは、溶存空気及び気泡核が存在すると、インクジェットノズル内で生じる加圧・減圧の繰り返しにより、キャビテーション等の問題が生じるため、可能な限りインク中の溶存空気を取り除く努力がなされる。

#### 【0012】

しかしながら、過度に溶存空気を除去してしまった水性UVインクを用い、長期間の記録及び紫外線照射を行った場合、射出が不安定化するという問題があることが検討の結果分かってきた。

#### 【0013】

##### 【非特許文献1】

色材、2002年、第75巻、第8号、p. 394-400

#### 【0014】

##### 【特許文献1】

特公平5-54667号公報

【0015】

【特許文献2】

特開平6-200204号公報

【0016】

【特許文献3】

特表2000-504778号公報

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、長期に渡って記録を行っても、安定した射出性能が得られる紫外線硬化性のインクジェットインク及びインクジェット記録方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は下記構成により達成された。

【0019】

1. 水性媒体中に少なくとも色材、紫外線重合性化合物及び光重合開始剤を含有する紫外線硬化性のインクジェットインクであって、25℃における該インクジェットインク中の溶存酸素濃度が0.1～2ppmであることを特徴とするインクジェットインク。

【0020】

2. 25℃における溶存酸素濃度が0.1～2ppmである紫外線硬化性のインクジェットインクを基材面に射出し、次いで紫外線を照射することによって画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【0021】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明は、紫外線硬化性のインクジェットインク中の溶存酸素濃度が特定の範囲にあることが特徴である。UVインクには一般にラジカル重合性の化合物が用いられるが、インク中の溶存酸素濃度を特定の範囲にすることによって、この酸素が活性種であるラジカルをクエンチし、紫外線照射前の不要な重合を防ぎ、長

期に渡って記録を行っても、安定した射出性能が得られるものと思われる。

#### 【0022】

溶存酸素濃度が0.1 ppmより少ないと、溶存酸素による重合阻害が起こりにくくなる。その場合、インクジェットノズルに隣接して配置された紫外線照射装置からの漏れ光によって、徐々にインクジェットノズル面に付着したインクが反応し、長期間に渡って記録、紫外線照射を行うと射出が不安定になってしまう。溶存酸素濃度が2 ppmより大きいと、インク流路に残った気泡核や、色材として顔料を用いた場合に顔料表面に残された気泡核が元になってキャビテーションを起こしてしまう。また、溶存酸素により硬化感度が低下するといった問題が生じる。溶存酸素濃度のより好ましい範囲は0.5～2 ppmである。

#### 【0023】

もう一つの本発明は、溶存酸素濃度が特定の範囲にあるインクジェットインクを基材面に射出し、次いで紫外線を照射することによって画像形成することが特徴である。インク自体は外気と接触すると、溶存酸素量が更に増加してしまうため、0.1～2 ppmを保つようインク液供給系は空気を遮断する素材を使用するのが好ましい。

#### 【0024】

溶存酸素濃度を調整するには、仕上がったインクを減圧処理することによって溶存酸素を減少させることができ、空気に接触させることによって増加させることができる。

#### 【0025】

溶存酸素量の測定は、ポーラログラフィー型、ガルバニ式等の測定器を用いて行うことができるが、ポーラログラフィー型の方が再現性もよく好ましい。測定器には、例えば、溶存酸素測定装置DO-32A（東亜ディーケーケー（株）製）が使用できる。

#### 【0026】

本発明に用いられる色材、紫外線重合性化合物（紫外線重合性物質）、光重合開始剤、水性媒体は特開2000-117960に記載の化合物を用いることができる。

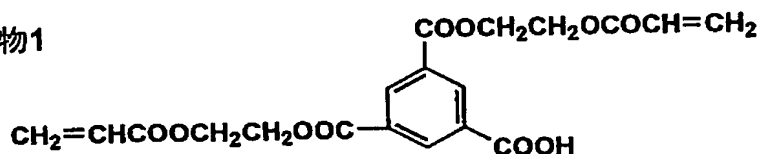
## 【0027】

典型的なインクの構成例としては、色材としてピグメントイエロー74、ピグメントレッド122、ピグメントブルー15:3、ピグメントブラック7等の顔料を水中に分散し、これに水溶性の紫外線重合性化合物として化合物1、化合物2等の高粘度、高反応性、水溶性の化合物、これに水溶性の光重合開始剤として化合物3を組み合わせた構成である。

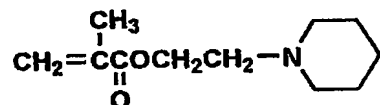
## 【0028】

## 【化1】

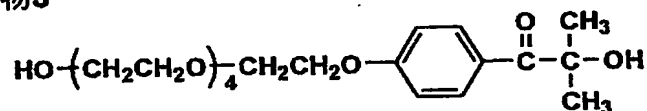
化合物1



化合物2



化合物3



## 【0029】

なお、本発明においては紫外線重合性化合物としてラジカル重合性化合物を用いることで効果が発揮される。これは水溶性媒体中に溶存する酸素量を適度に調整することで、インクジェットノズル付近への紫外線もれ光によるインクの重合を抑制することが可能となるからである。

## 【0030】

ラジカル重合性化合物としては、例えば、特開平7-159983号、特公平



7-31399号、特開平8-224982号、同10-863号に記載の化合物を挙げることができる。

### 【0031】

ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であり、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物であればどのようなものでもよく、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態を有するものが含まれる。ラジカル重合性化合物は1種のみ用いてもよく、また目的とする特性を向上するため、任意の比率で2種以上を併用してもよい。

### 【0032】

ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの塩、エステル、ウレタン、アミドや無水物、アクリロニトリル、スチレン、更に種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン等のラジカル重合性化合物が挙げられる。具体的には、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、エポキシアクリレート等のアクリル酸誘導体、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレ

ート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等のメタクリル誘導体、その他、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物の誘導体が挙げられ、更に具体的には、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年大成社)；加藤清規編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会)；ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、(1989年、シーエムシー)；滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)等に記載の市販品もしくは業界で公知のラジカル重合性ないし架橋性のモノマー、オリゴマー及びポリマーを用いることができる。

#### 【0033】

ラジカル重合性化合物の添加量はインク組成物に対し、好ましくは1～97質量%であり、より好ましくは30～95質量%である。

#### 【0034】

(基材)

本発明で用いることのできる基材としては、通常のコート紙、コート紙等の他に、非吸収性支持体を用いることができるが、その中でも、基材として非吸収性支持体を用いることが好ましい。

#### 【0035】

本発明においては、非吸収性支持体としては、各種非吸収性のプラスチック及びそのフィルムを用いることができ、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、TACフィルムを挙げることができる。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS、ポリアセター

ル、PVA、ゴム類等が使用できる。また、金属類や、ガラス類にも適用可能である。これらの記録材料の中でも、特に熱でシュリンク可能な、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONyフィルム、PVCフィルムへ画像を形成する場合に本発明の構成は、有効となる。これらの基材は、インクの硬化収縮、硬化反応時の発熱等により、フィルムのカール、変形が生じやすいばかりでなく、インク膜が基材の収縮に追従し難い。

#### 【0036】

これら、各種プラスチックフィルムの表面エネルギーは大きく異なり、記録材料によってインク着弾後のドット径が変わってしまうことが、従来から問題となっていた。本発明の構成では、表面エネルギーの低いOPPフィルム、OPSフィルムや表面エネルギーの比較的大きいPETまでを含むが、基材として、濡れ指数が40～60mN/mであることが好ましい。

#### 【0037】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

#### 【0038】

##### 実施例1

(インクの作製)

表1に示す組成のイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックインクを作製した

。

#### 【0039】

【表 1】

インクの 種類	顔料水分散液			紫外線重合性			光重合 開始剤		水	
	色材	濃度 (質量%)	量(g)	化合物1		化合物2	化合物	量(g)		
				化合物	量(g)					
イエロー	ピグメントイエロー74	10	30.0	1	4.0	2	13.0	3	0.5	52.5
マゼンタ	ピグメントレッド122	10	30.0	1	4.0	2	13.0	3	0.5	52.5
シアン	ピグメントブルー15	20	15.0	1	4.0	2	13.0	3	0.5	67.5
ブラック	ピグメントブラック7	15	20.0	1	4.0	2	13.0	3	0.5	62.5

各インクとも顔料水分散液には分散剤として数平均分子量 3000 のポリウレタン樹脂を含む

【0040】

この後、減圧脱気を行い溶存酸素濃度を 0.6 ppm に調整した。溶存酸素濃度の測定は溶存酸素測定装置 DO-32A (東亜ディーケーケー (株) 製) を用

いた。

#### 【0041】

次いで、PFA製のタンク、配管を用い、ピエゾ型のインクジェットヘッドに各インクを供給した。このように、インクタンクからインクジェットノズルまでの流路ではガス透過性の低い素材とした。

#### 【0042】

次に、インクジェットキャリッジの両端に紫外線ランプを搭載したインクジェットプリンターにて、紫外線を点灯しながら連続して記録を行った。2時間以上連続して記録を行っても安定した射出が得られた。

#### 【0043】

次に、インク作製の後の上記減圧脱気を強化し（40℃に加温しながら脱気）溶存酸素量を0.08ppm未満として、同様に評価を行ったところ、2時間連続して記録を行うと、幾つかのノズルは曲がり、詰まりが生じた。インクジェットノズル面を観察すると、ノズルプレート上に硬化あるいは増粘したインクが見られた。これは、溶存酸素が少ないため、僅かな紫外線により、ノズルプレート上のインクが重合反応を起こしてしまったものと考えられる。

#### 【0044】

インク作製後、減圧脱気せずに同様に評価を行った。このときのインクの溶存酸素は8.5ppmであった。2時間連続記録すると、ノズル欠が生じた。このときノズル面は硬化あるいは増粘したインクが見られなかった。これは溶存空気により、キャビテーションが発生したため射出性が劣化したものと考えられる。そのまま、放置し、改めて記録を行うと再開直後は全ノズルから射出を行うことができた。

#### 【0045】

##### 【発明の効果】

本発明により、長期に渡って記録を行っても、安定した射出性能が得られる紫外線硬化性のインクジェットインク及びインクジェット記録方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期に渡って記録を行っても、安定した射出性能が得られる紫外線硬化性のインクジェットインク及びインクジェット記録方法を提供すること。

【解決手段】 水性媒体中に少なくとも色材、紫外線重合性化合物及び光重合開始剤を含有する紫外線硬化性のインクジェットインクであって、25℃における該インクジェットインク中の溶存酸素濃度が0.1～2ppmであることを特徴とするインクジェットインク。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 6 6 4 4 1
受付番号	5 0 2 0 1 9 1 6 4 7 5
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年12月18日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 6 6 4 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社